

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-112446

(43)Date of publication of application : 02.05.1995

(51)Int.Cl.

B29C 41/26  
B29C 41/28  
G02B 5/30  
// B29L 7:00

(21)Application number : 05-259993

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 18.10.1993

(72)Inventor : ETO MASAHIRO  
SAKAMAKI SATOSHI  
SHIGEMURA TAKASHI

## (54) MANUFACTURE OF PROTECTIVE FILM FOR POLARIZING PLATE, AND POLARIZING PLATE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To manufacture a protective film with a small birefringence by a method wherein the film is dried in a region which is represented by a specified formula of a volatile component in a cellulose triacetate film and a film surface temperature.

$$Y > -6X + 180$$

**CONSTITUTION:** A dope for which cellulose triacetate is dissolved with a solvent is made to flow and is spread on a band or drum, and after being peeled from the band or drum, a drying process is applied to manufacture a protective film for polarizing plate. In such a manufacturing method, when a volatile component in the cellulose triacetate film is X%, and the film surface temperature is Y° C, the film is dried in a region which is represented by formula I when X and Y are  $0 < X < 20$ , and represented by formula II when X and Y are such as  $20 \leq X \leq 60$ . By passing through the drying in this region, orientation relaxation of a polymer in the film occurs, and also, crystals which are randomly oriented are formed, and for these reasons, the decrease of the birefringence of the film generates.

$$Y > -0.5X + 70$$

II

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3285437

[Date of registration] 08.03.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-112446

(43)公開日 平成7年(1995)5月2日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
B 29 C 41/26		7619-4F		
	41/28	7619-4F		
G 02 B 5/30		9018-2K		
// B 29 L 7:00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O.L (全 6 頁)

(21)出願番号	特願平5-259993	(71)出願人	000005201 富士写真フィルム株式会社 神奈川県南足柄市中沼210番地
(22)出願日	平成5年(1993)10月18日	(72)発明者	江藤 雅弘 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(72)発明者	坂牧 聰 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(72)発明者	重村 隆 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真 フィルム株式会社内
		(74)代理人	弁理士 田中 政浩 (外1名)

(54)【発明の名称】 偏光板用保護膜の製造方法及び偏光板

(57)【要約】

【目的】複屈折が極めて小さい偏光板用保護膜を製造できるようにして、偏光板の偏光度を向上させるようにする。

【構成】セルローストリアセテートを溶剤に溶解したドープをバンド又はドラム上に流延し、バンド又はドラム上から剥ぎ取った後乾燥工程をへて作製する偏向板用保護膜の製造方法において、セルローストリアセテートフィルム中の揮発分をX%、フィルム表面温度をY°Cとしたとき、XおよびYが下記の式で示される領域でフィルムを乾燥させることを特徴とする偏光板用保護膜の製造方法

$$0 < X < 20 \text{ のとき} \dots Y > -6X + 180$$

$$20 \leq X \leq 60 \text{ のとき} \dots Y > -0.5X + 70$$

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 セルローストリアセテートを溶剤に溶解したドープをバンド又はドラム上に流延し、バンド又はドラム上から剥ぎ取った後乾燥工程をへて作製する偏光板用保護膜の製造方法において、セルローストリアセテートフィルム中の揮発分をX%、フィルム表面温度をY℃としたとき、XおよびYが下記の式で示される領域でフィルムを乾燥させることを特徴とする偏光板用保護膜の製造方法

$$0 < X < 20 \text{ のとき } Y > -6X + 180$$

$$20 \leq X \leq 60 \text{ のとき } Y > -0.5X + 70$$

【請求項2】 セルローストリアセテートを溶剤に溶解したドープをバンド又はドラム上に流延し、バンド又はドラム上から剥ぎ取った後乾燥工程をへて作製する偏光板用保護膜の製造方法において、セルローストリアセテートフィルム中の揮発分をX%、フィルム表面温度をY℃としたとき、XおよびYが下記の式で示される領域で少なくとも10秒以上フィルムを乾燥させることを特徴とする偏光板用保護膜の製造方法

$$0 < X < 20 \text{ のとき } Y > -6X + 180$$

$$20 \leq X \leq 60 \text{ のとき } Y > -0.5X + 70$$

【請求項3】 複屈折が5nm以下であるセルローストリアセテートフィルムを保護膜に用いたことを特徴とする偏光板

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、セルローストリアセテートフィルムからなる偏光板用保護膜の製造方法及び偏光板に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 セルローストリアセテートフィルムは、透明で優れた物理的、機械的性質を持ち、温湿度に対する寸度変化が小さいため、写真フィルム用ベース、製図トレーシングフィルム、電気絶縁材料など広範囲の分野で使用されている。そして、近年、パーソナルコンピュータ、ワードプロセッサー、テレビジョン等に使用される液晶表示盤を構成する偏光板の保護膜にも用いられるようになった。

【0003】 偏光板の保護膜には、光学的透明性、光学的無配向性、偏光膜との接着性、平面性、紫外線吸収特性の他、自動車搭載用など過酷な環境下に耐えうるために、高湿熱耐久性、吸湿寸度安定性などの特性が要求されている。また、紫外線吸収特性は、液晶の紫外線による劣化を防止するために重要な要素であり、例えば、光学的透明性を確保できる範囲において、紫外線吸収剤を添加することにより紫外線吸収特性を向上させていた。また、保護膜を偏光膜に組み付ける際のケン化、ハードコート、粘着剤塗工などの加工搬送過程で、フィルム表面に傷が付くことがあり、このような傷は液晶表示板として致命的な欠陥となるので、フィルム表面の滑り特性

も要求されていた。フィルムの滑り特性を向上させるには、通常、フィルム表面に微粒子等により凹凸を形成する方法が採用されている。

【0004】 また、液晶表示板のフルカラー化、高階調化、高コントラスト化に伴い、偏光板の単体透過率および偏光度を高める対策がなされてきた。ここで偏光度とは下記式で定義されるものである。

$$\text{偏光度} = (H_p - H_c) / (H_p + H_c) \times 100 \text{ (%)}$$

式中、H<sub>p</sub>は平均平行透過率、H<sub>c</sub>は平均直行透過率である。

【0005】 偏光板は偏光膜と保護膜とからなっており、この偏光膜は、一般に、ポリビニルアルコールにヨウ素または二色性染料の水溶液を含浸させ、さらに、このフィルムを一軸延伸することにより得られる。そして、偏光度を高めるために延伸比を高めると単体透過率が低下するため、偏光度と単体透過率とのバランスを考慮して適度な延伸比を選択する必要があった。また、偏光度を高める方法として、ポリビニルアルコール系フィルムを脱水処理してポリエチレンを形成させた後、二色性染料を吸着配向する技術が提案されている(特開昭58-44407号公報)。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 以上のように、偏光膜の偏光度を改良する技術が提案され、偏光膜の偏光度は向上しているものであった。しかしながら、保護膜は、製造過程で製膜方向に延伸されてポリマー配向が起こるため、複屈折が発現し偏光膜の偏光度が高くても偏光板としての偏光度が十分に上昇しないという問題点があった。特に、特開平3-148603号公報、特開平2-189505号公報に記載されているように、保護膜を溶融製膜によって作製した場合、平面性を良化するために一軸または二軸延伸が行われるので大きな複屈折が発現し、実質上偏光板に使用できなかった。また、ポリマーを溶剤に溶解して製膜する溶液製膜で作製した場合でも、乾燥中にテンションを与えて搬送するため製膜方向にポリマーの配向が起こって複屈折が発現し、十分な偏光度が得られなかった。

【0007】 本発明は、以上の問題点を解決し、複屈性の小さい保護膜を製造できる偏光板用保護膜の製造方法及び偏光度が大きい偏光板を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記問題点を解決するために、セルローストリアセテートフィルムの製造条件と複屈折との関係について鋭意検討し、複屈性を極端に低下させることができる条件を見出し、かつ、好適な偏光度とすることができる複屈折の範囲を見出し、本発明を完成させたものである。

【0009】 すなわち、本発明の偏光板用保護膜の製造方法は、セルローストリアセテートを溶剤に溶解したド

ープをバンド又はドラム上に流延し、バンド又はドラム上から剥ぎ取った後乾燥工程をへて作成する偏向板用保護膜の製造方法において、セルローストリアセテートフィルム中の揮発分をX[%]、フィルム表面温度をY[°C]としたとき、XおよびYが下記の式で示される領域でフィルムを乾燥させることを特徴として構成されている。

0 < X < 20のとき……Y > -6X + 180

20 ≤ X ≤ 60のとき……Y > -0.5X + 70

【0010】本発明の偏光板用保護膜の製造方法では、上述したような所定の条件で乾燥することにより所定品質の偏光板用保護膜を得ることができる。

【0011】すなわち、揮発分Xと表面温度Yとが、図1中斜線で示した領域に入るような条件で乾燥させるものである。この領域には、乾燥工程の総てにおいて（すなわち、乾燥の初期である溶媒が75%前後の時期から、乾燥の終期である溶媒が0%の時期まで）入る必要はないが、少なくとも10秒以上入ることが好ましく、15秒以上入ることがより好ましい。本発明領域の乾燥を経ることにより、フィルム中のポリマーの配向緩和が起こり、また、ランダムに配向した結晶が形成させるために、結果としてフィルムの複屈折の低下が起こる。

【0012】フィルム中の揮発分Xは次式で表される。

揮発分X = 残存揮発分重量 / フィルム重量 × 100 (%)

【0013】なお、残存揮発分重量は、フィルムを115°Cで1時間加熱処理したとき、加熱処理前のフィルムの重量から加熱処理後のフィルムの重量を引いた値である。

【0014】フィルム表面温度Yは、赤外線表面温度計または接触型表面温度計等の各種測定機で測定する。

【0015】フィルムを乾燥させる手段は特に制限はなく、一般的に熱風、赤外線、加熱ロール等で行う。

【0016】偏光板用保護膜に使用されるセルローストリアセテートは、公知のものを使用することができる。セルローストリアセテートの酢酸度は50～70%が好ましく、55～65%がより好ましい。また重量平均分子量は70000～120000が好ましく、80000～100000がより好ましい。

【0017】上記セルローストリアセテートは、酢酸だけでなく上記酢化度を満足する限り、一部プロピオン酸、酪酸等の脂肪酸でエステル化されていてもよく、また、総量で上記酢化度を満足する限りセルロースプロピオネート、セルロースブチレート等のセルロースエステル類を含んでいても良い。

【0018】偏光板用保護膜を構成するセルローストリアセテートフィルムには、一般的に可塑剤が含有されている。可塑剤の例としては、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート等のリン酸エステル類、ジエチルフタレート、ジメチルフタレート等のフタル酸エステルを挙げる

ことができる。

【0019】本発明で使用される溶剤としては、セルローストリアセテートを溶解できる溶剤であれば特に限定されず、また単独で溶解できない溶剤であっても他の溶剤と混合することにより溶解できるものであれば使用することができる。

【0020】溶剤としては、例えば、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、イソオクタンおよびシクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエンおよびキシレン等の芳香族炭化水素、塩化メチル、塩化メチレン（メチレンクロライド）、四塩化炭素およびトリクロロエタン等のハロゲン化炭化水素、メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール等のアルコール、そしてギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチルおよび酢酸エチル等のエステル類をあげることができる。

【0021】一般には、メチレンクロライドとメタノールの混合溶剤が使用されるが、セルローストリアセテートを析出させない限り、他の溶剤例えばイソプロピルアルコールやn-ブチルアルコールを使用しても良い。

【0022】また、ドープ中のセルローストリアセテートと溶剤との割合は、重量比で10:90～30:70の範囲が好ましい。

【0023】本発明の偏光板用保護膜の製造方法を実施する製造装置は、例えば、図2に示すドラム流延方式又は図3に示すバンド流延方式が用いられる。

【0024】図2に示すドラム流延方式の製造装置は、流延ドラム1の近傍に流延ダイ2が設けられるとともに、剥取りロール3を介してテンター乾燥部4、ロール乾燥部5及び巻取りロール6が設けられている。そして、流延ダイ2からドープを流延ドラム1に流延した後、流延ドラム1から剥取りロール3でフィルムを剥ぎ取り、テンター乾燥部4の第一乾燥ゾーン41、第二乾燥ゾーン42、第三乾燥ゾーン43及び第四乾燥ゾーン44で乾燥し、さらにロール乾燥部5で完全に乾燥させる。

【0025】図3に示すバンド流延方式の製造装置は、流延バンド7の近傍に流延ダイ8が設けられるとともに、剥取りロール9を介してロール乾燥部10及び巻取りロール11が設けられている。そして、流延ダイ8からドープを流延バンド7に流延した後、ロール乾燥部10で完全に乾燥される。バンド流延方式の製造装置においては、流延バンドにおいてドープの乾燥率が高いので、ドラム流延方式のように、テンター乾燥部を設ける必要がない。

【0026】本発明の偏光板用保護膜の製造方法における乾燥条件は、上記ドラム又はバンドの流延支持体上で行われても、流延支持体から剥ぎ取られた後のテンター乾燥部、ロール乾燥部等で行われても、また、両方で行われてもよいが、簡便さの点では、熱風で行うことができる、支持体から剥ぎ取った後に行うのが好まし

い。

【0027】以上のような偏光板用保護膜の製造方法では、複屈折率が5nm以下のセルローストリアセテートフィルムを製造することができる。そして、このような複屈折が5nm以下のセルローストリアセテートフィルムは、偏光板の偏光度に極めて好適であった。

【0028】すなわち、本発明の偏光板は、複屈折が5nm以下であるセルローストリアセテートフィルムを保護膜に用いたことを特徴として構成されている。

【0029】セルローストリアセテートフィルムの複屈折は5nm以下であることが必要で、好ましくは4nm以下、より好ましくは3nm以下である。

【0030】偏光膜としては、例えば、ポリビニルアルコール系フィルム、部分ホルマール化ポリビニルアルコール系フィルム、エチレン・酢酸ビニル共重合体系部分ケン化フィルム等の親水性高分子フィルムにヨウ素又は二色性染料を吸着させたフィルム、ポリビニルアルコールの脱水処理フィルム、ポリ塩化ビニルの脱塩酸処理フィルムを用いることができる。

### 【0031】

【作用】本発明の偏光板用保護膜の製造方法では、セルローストリアセテートフィルムの乾燥過程において、所定範囲の乾燥条件で行うことにより、製造したセルローストリアセテートフィルムの複屈折を小さくする。

【0032】また、本発明の偏光板は、複屈折が5nm以下のセルローストリアセテートフィルムからなる保護膜が、偏光度を上昇させている。

### 【0033】

#### 【実施例】

##### 実施例1

図2に示すドラム流延方式の製造装置を用いた。セルローストリアセテート100重量部、TPP(トリフェニルホスフェート)13重量部、メチレンクロライド360重量部、メタノール40重量部およびn-ブタノール20重量部からなるドープを、流延ドラムに流延し、揮発分75%の段階でドラムから剥ぎ取った。その後テンター乾燥部において搬送をしながら4段階に分けて乾燥を行い、さらにテンター乾燥部を通過した後ロール乾燥部で乾燥を行った。乾燥は熱風を用い、その乾燥パターンは、図4における乾燥パターンAとなるように調整した。

### 【0034】実施例2

図4における乾燥パターンBで乾燥を行った他は、実施例1と同様の方法で行った。

### 【0035】比較例1

図4における乾燥パターンCで乾燥を行った他は、実施例1と同様の方法で行った。

### 【0036】比較例2

図4における乾燥パターンDで乾燥を行った他は、実施例1と同様の方法で行った。

【0037】なお、図4に示す乾燥パターンは、5つの乾燥区間に分かれており、それぞれ第一乾燥ゾーン41、第二乾燥ゾーン42、第三乾燥ゾーン43、第四乾燥ゾーン44及びロール乾燥部5に対応している。

### 【0038】実施例3

図3に示すバンド流延方式の製造装置を用いた。セルローストリアセテート100重量部、TPP(トリフェニルホスフェート)13重量部、メチレンクロライド440重量部、メタノール40重量部からなるドープを、流延バンド上に流延して2段階に分けて乾燥を行い、フィルムの揮発分が20%以下になった段階で流延バンドから剥ぎ取った。その後ロール乾燥部で乾燥を行った。乾燥は熱風を用い、乾燥パターンは、図5における乾燥パターンEとなるように調整した。

### 【0039】実施例4

図5における乾燥パターンFで乾燥を行った他は、実施例3と同様の方法で行った。

### 【0040】比較例3

図5における乾燥パターンGで乾燥を行った他は、実施例3と同様の方法で行った。

### 【0041】比較例4

図5における乾燥パターンHで乾燥を行った他は、実施例3と同様の方法で行った。

【0042】なお、図5に示す乾燥パターンは、3つの乾燥区間に分かれており、それぞれ流延バンド7の上側での乾燥、流延バンド7の下側での乾燥及びロール乾燥部10に対応している。

【0043】得られたフィルムの複屈折を測定した。また、得られたフィルムを、一軸延伸したヨウ素系PVA(ポリビニルアルコール)偏光膜の両面に接着剤を介して接着して偏光板を作成し、偏光度を測定した。結果を表1に示す。なお、偏光板の単体透過率は43%であった。

【0044】また、得られたフィルムは、総て、厚さが80μmで、可視光の透過率が92.4%であった。

### 【0045】

#### 【表1】

	複屈折 (nm)	偏光度 (%)
実施例 1	2	98
実施例 2	4	97
比較例 1	10	92
比較例 2	15	85
実施例 3	3	98
実施例 4	5	97
比較例 3	11	92
比較例 4	15	85

## 【0046】

【発明の効果】本発明は、所定の乾燥条件でセルローストリアセテートフィルムを乾燥させることにより、極めて小さい複屈折にことができる。また、複屈折を5nmとすることにより、偏光板の偏光度を極めて向上させることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の偏光板用保護膜の製造方法におけるフィルム揮発分とフィルム表面温度の関係を示す図。

【図2】 ドラム流延方式のセルローストリアセテートフィルム製造装置の概念図。

【図3】 バンド流延方式のセルローストリアセテートフィルム製造装置の概念図。

【図4】 ドラム流延方式でセルローストリアセテートフィルムを製膜した際の乾燥パターンを示す図。 \*

\* 【図5】 バンド流延方式でセルローストリアセテートフィルムを製膜した際の乾燥パターンを示す図。

## 【符号の説明】

1…流延ドラム

2…流延ダイ

20 3…剥取りロール

4…テンター乾燥部

5…ロール乾燥部

6…巻取りロール

7…流延バンド

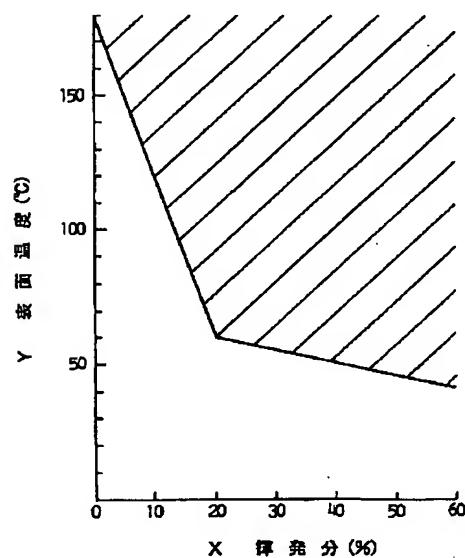
8…流延ダイ

9…剥取りロール

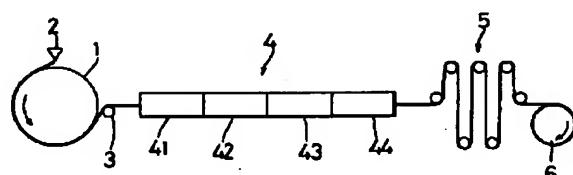
10…ロール乾燥部

11…巻取りロール

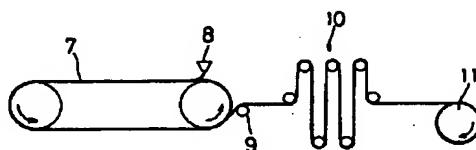
【図1】



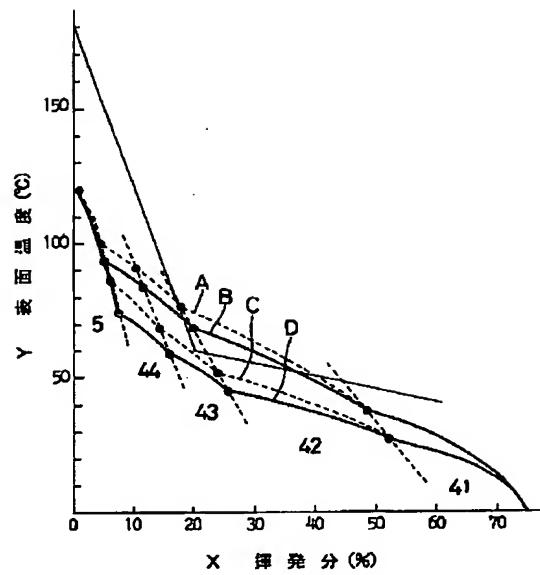
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

